[关键词] 含氟废水; 钙盐; 温度; 晶种; 时间

# 温度与晶种对含氟废水处理效率的影响

冯汉栩 杨萍萍 刘田杰 东莞市慧丰环保科技有限公司 DOI:10.32629/eep.v2i6.295

[摘 要]针对现有的钙盐沉淀法去氟存在效率较低、效果欠优的问题,本文设计多组实验探究温度与晶种、反应时间对含氟废水处理效率的影响,并综合分析三个因素及相应的实验数据,其结果表明,利用钙盐沉淀法结合合适的晶体(分析纯氟化钙)、反应温度(55°C)、时间(3min)更容易获得最佳的去氟效果,达到满足国家污水一级排放标准。

## 前言

为倡导绿色环保,保障水体、土壤不受到严重的环境污染,国家严格规定污水排放标准,工业废水的各种有害离子都有其浓度的限制,例如废水中的氟离子的浓度要求低于10mg/L(国家污水一级排放标准值)<sup>[1]</sup>。目前工业中常用的废水去氟手段是钙盐沉淀法<sup>[2]</sup>,但普遍都发现仅仅加入钙盐到废水中去氟的效果比较差,达不到污水一级排放标准,因此相关学者、工程师还研究了辅助性手段,例如添加晶种或者流化床石英砂结晶法<sup>[3]</sup>等等,本文在研究过程中还发现一些可改进的手段,因此本文将探究温度与晶种、反应时间对含氟废水处理效率的影响。

## 1 实验探究

#### 1.1实验准备与过程

本文设计实验主要探究温度与晶种对含氟废水处理效率的影响,去氟的方法是基于工业上常用的钙盐沉淀法,本文利用该方法作为实验的第一原理:

$$\operatorname{Ca}^{2^{+}} + 2\operatorname{F} = \operatorname{CaF}_{2}(\downarrow) \tag{1}$$

有研究表明, 氟在废水中并非全部以F·形态存在, 尤其在酸性较大的废水中, 氟离子会跟氢离子结合形成较多的IIF或者IIF<sup>2</sup>:

$$H^{+}+F^{-}=HF \tag{2}$$

$$HF+F-=HF^{-}$$
 (3)

在碱性较大的废水中, 钙离子会跟氢氧离子结合形成微溶的氢氧化钙, 抢夺来自钙盐的钙离子。

$$Ca^{2+} + 20H^{-} = Ca(0H)_{2}$$
 (4)

综合以上, 为充分利用钙离子, 达到更好的去氟效果, 借鉴学者的研究控制7<pH<8<sup>[4]</sup>。

首先设计三组实验探究去氟效果受反应温度的影响,去氟效果通过残余氟浓度体现。为得到原始氟离子浓度比较准确的溶液,本文取5L自来水与500mg氟化钠配备成100mg/L的含氟水,并用玻璃滴管滴入10滴CuSO4溶液,还加入2mg的KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>粉末,经搅拌配置成含氟废水,并把握7<pH<8,然后分成25份,即每份200mL,其中本文只用其中24份。三组实验各取5份含氟废水,其中第一组实验的5份含氟废水分别只加60mg钙盐,不加晶种,分别置于5个不同温度下反应2分钟,第

二组实验的5份含氟废水各添加60mg钙盐、1g萤石, 也是分别置于5个不同温度下反应2分钟;第三组实验的5份含氟废水各添加60mg钙盐、1g分析纯氟化钙晶体, 也是分别置于5个不同温度下反应2分钟, 注意每一种温度条件的三组实验需同时进行水浴加热2分钟, 每组实验计时完成过后及时过滤, 并利用电子仪器检测残余负离子浓度, 记录数据。

再设计三组实验探究恒温条件下去氟效果受反应时间(沉淀反应)的影响,根据上一个实验可初步得到在55°C的条件下去氟效果比较好,本次实验就控制水浴温度全部为55°C,由于上次实验已有55°C水浴两分钟后残余氟离子浓度的数据,因此本次的三组实验各取3份含氟废水,第一组实验的3份含氟废水依然是只加60mg钙盐,不加晶种,然而是分别反应不同的时间(4min、6min、8min);第二组实验的3份含氟废水依然是各添加60mg钙盐、1g萤石,然而也是分别反应不同的时间;第三组实验的3份含氟废水依然是各添加60mg钙盐、1g分析纯氟化钙晶体,然而也是分别反应不同的时间;三组实验的每一个计时时段里开始时刻都要相同,每组实验计时完成过后及时过滤,并利用电子仪器检测残余负离子浓度,记录数据。

## 1.2实验结果与分析

对前面三组实验的数据进行统计、作图,以温度作为自变量,残余氟浓度作为因变量,描点划线,采用折线图表示,如图1,随温度增加,三组实验的残余氟浓度都呈减少趋势,也证明钙盐沉淀法去氟是可行的,对比三条折线可以看出,加分析纯氯化钙的去氟效果在同等实验条件下是最佳的,纵观三条折线的趋势,在45°C到55°C这个区间的去氟效果比较突出,残余氟浓度下降得比较快。

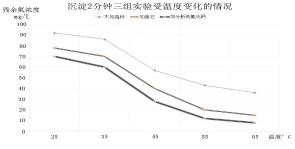


图1 沉淀2分钟三组实验受温度变化的情况

由此得到结论一:控制沉淀反应的时间为2分钟,在一定的温度范围内(25°C<sup>65°C</sup>),随温度升高,三组实验的去氟效果都增强,加分析纯氟化钙比加萤石的效果更好,加分析纯氟化钙、加萤石这两者都比不加晶种的效果明显更好;并且在55°C时近似为去氟效果最好的温度点,再增加温度,去氟效果不够明显,反而会引起增加处理成本。然而,该结论是控制了较短的反应时间,如果增加反应时间能使去氟效果增强,那么控制合适的温度、选取合适的晶种以及控制合适的反应时间将取得去氟的最优效果。

对后面三组实验数据进行统计与绘图, 如图2所示:

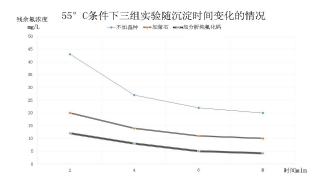


图2 55°C条件下三组实验随沉淀时间变化的情况 沉淀反应6分钟之内,三组实验的去氟效果都比较明显,6分钟之后,残余氟浓度不再明显减少;对比三条折线可以看出,加分析纯氯化钙的去氟效果在同等实验条件下仍然是最佳的。由此得到结论二:控制沉淀反应在55°C的条件下进行,在较短时间范围内(2min~8min),随时间增加,三组实验的去氟效果都增强,尤其是加分析纯氟化钙的去氟效果

比不加晶种或者加萤石的效果都好,通过加分析纯氟化钙去氟(原液含氟浓度大概为100mg/L),使残余氟浓度符合国家污水一级排放标准(F-浓度小于10mg/L),只需3分钟左右的时间;而通过加萤石去氟,达到标准时需要增加接近两倍的时间。综合对比图1与图2,可得利用钙盐沉淀法结合合适的晶体、反应温度、时间更容易获得好的去氟效果,达到满足排放标准。

## 2 结语

对废水去氟处理是通过一系列工艺手段来实现,其中会有较多因素对去氟效果是产生一定影响的,既有积极的方面,也会有干扰的方面,强化积极的影响,避免会干扰的因子,更有利于取得最优的去氟效果。本文设计实验主要探究了温度与晶种、反应时间对含氟废水处理效率的影响,期望对环保行业提供有效的借鉴。

## [参考文献]

[1] 葛兴彬.工业含氟废水的处理[J].中国资源综合利用,2019,37(04):35-37.

[2]陈丽.工业废水氟化物处理的技术比较和选择[J].河南化工,2018,35(02):14-16.

[3]张莉,林龙,许银春.流化床石英砂结晶法处理含氟废水[J].环保科技,2017,23(03):37-40+43.

[4]陈城池.含氟废水优化处理试验研究[J].珠江水运,2015,(15):62-64.

### 作者简介:

冯汉栩(1989--),男,广东东莞人,汉族,本科学历,研究方向:环境保护工程。